Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs und des Siliciums.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Julius Renning

aus Nürnberg.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1912.

Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs und des Siliciums.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Julius Renning
aus Nürnberg.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.
1912.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0091

Dem Andenken meines Vaters.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern: Herrn Privatdozent Dr. W. Schlenk, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger und stets hilfsbereiter Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

1. Teil: Über einige valenzchemisch interessante Verbindungen des Siliciums.

Einleitung 9
Hexaphenylsilicoäthan 14
Triphenylsilicylchlorid 17
Triphenylnatriumsilicolat 18
As. Diphenyl-Silicium-Kohlenstoff-Äthylen 19

2. Teil: Beiträge zur Kenntnis der Triarylmethyle und ähnlicher Verbindungen.

Einleitung 22
Phenylxanthyl 26
Phenylxanthanolchlorid 29
Phenylthioxanthyl 30
Phenylthioxanthanolchlorid 32
Phenylanthronyl 34
Verhalten des Diphenylanthracens in hochsiedenden Solventien 37
Phenyloxanthronchlorid 38
Di-phenyl-mono-α-naphtyl-methyl 39
Diphenylmononaphtylcarbinolchlorid 40
Phenyl-biphenyl-α-naphtyl-methyl 41
Phenylbiphenylnaphtylmethylchlorid 42
Verhalten eines Triarylmethyls gegenüber dem elektrischen Strom 43

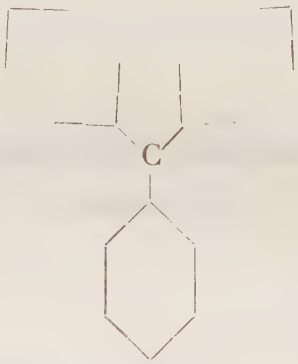
Über einige valenzchemisch interessante Verbindungen des Siliciums.

Die überraschenden Ergebnisse der Untersuchungen, welche vor etwa zwölf Jahren Gomberg über das von ihm gefundene „Triphenylmethyl“ begann, brachten einen sehr wertvollen Stoff für eine neue Behandlung des Valenzproblems auf dem Gebiete der Kohlenstoffchemie. Unter der Unzahl von organischen Verbindungen, welche bis dahin untersucht worden waren, war das Triphenylmethyl valenzchemisch nämlich ganz einzig dastehend, da es die erste Verbindung war, zu deren Erklärung man die Existenz dreiwertigen Kohlenstoffs annehmen mufste. Während man in der anorganischen Chemie Fällen von Valenzwechsel ungemein häufig begegnet, ohne gleichwohl irgendeine Erklärung für ihre Ursache zu besitzen, schien in dieser neuen Kohlenstoffverbindung ein Material vorzuliegen, das — wenn auch keine Erklärung — wenigstens eine gewisse Interpretation der Ursache eines Valenzwechsels erlaubte.

Zunächst suchte man die Erklärung der Existenz eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms im Triphenylmethyl auf Grund einer räumlichen Betrachtung zu geben. Gomberg[1]) sprach sich zunächst dahin aus,

1) Gomberg, Ber. 33, 3161; siehe auch Werner, Chem. Zeitschr. 1, 214.

es sei das Zentralkohlenstoffatom im Triphenylmethyl von den drei Phenylgruppen im Raum so eingeschlossen, dafs die Verbindung dieses Komplexes mit einem zweiten gleichartigen, d. h. die Bildung von Hexaphenyläthan, nicht möglich ist.



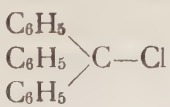
Diese Erklärungsweise erwies sich auf die Dauer nicht als befriedigend; denn mit ihr steht in scharfem Widerspruch eine aufserordentlich grofse Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls, die dasselbe eben gerade dem Umstand verdankt, dafs es seine vierte Valenz in vielen Fällen sehr wohl noch betätigen kann.

Da die Existenzfähigkeit des Triphenylmethyls zweifellos gerade auf das Vorhandensein der drei Phenylgruppen zurückzuführen ist, so suchte man später in erster Linie in der spezifischen Natur dieser Gruppen die Lösung des interessanten Problems. So warf Werner[2]) die naheliegende Frage auf, ob nicht die negative Natur der drei Phenylgruppen den Schlüssel zur Lösung des Problems bildet. Seine Untersuchungen über Verbindungen, welche dem Triphenylmethyl analog sind, an Stelle der Phenylgruppen aber die noch stärker negativen Benzoylgruppen enthalten, ergaben, dafs die Existenz des dreiwertigen Kohlenstoffs im Triphenylmethyl mit der Negativität der

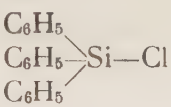
2) Werner, Ber. 39, 1282.

Phenylgruppen nichts zu tun hat. Werner[3]) sprach deshalb den Gedanken aus, dafs der „ungesättigte Zustand" der Benzolreste die Ursache der Existenz des freien Triphenylmethyls ist, nämlich in dem Sinn, dafs jede Phenylgruppe einen gröfseren Affinitätsbetrag von dem mit ihr verbundenen Zentralkohlenstoffatom ausgleicht oder absättigt, als dem vierten Teil des gesamten Affinitätsgehaltes eines Kohlenstoffatoms entspricht.

Wenn die von Werner entwickelten Anschauungen zweifellos auch viel Bestechendes haben, so kann doch nicht geleugnet werden, dafs ein strikter Beweis für ihre Richtigkeit noch aussteht. Um neues Material zur Diskussion beibringen zu können, stellte ich eine Untersuchung an über die Existenzfähigkeit eines Analogons des Triphenylmethyls, welches an Stelle des Zentralkohlenstoffatoms ein Siliciumatom enthält. Das Hauptergebnis dieser Arbeit war das folgende: Wenn man dem Analogon des Triphenylmethylchlorids in der Siliciumreihe, dem Triphenylsilicylchlorid

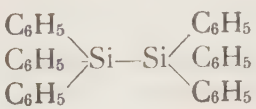


Triphenylmethylchlorid



Triphenylsilicylchlorid

in geeigneter Weise das Chlor entzieht, so erhält man eine Verbindung, welche nicht wie das Triphenylmethyl anormale Valenzverhältnisse aufweist, sondern eine vollkommen stabile Verbindung, nämlich das Hexaphenylsilicoäthan mit der Formel



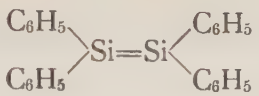
3) Werner, ebenda.

darstellt. Einen positiven Rückschluſs auf die Valenzfrage beim Triphenylmethyl läſst demnach meine Untersuchung nicht zu. Wohl aber scheint sie mir mit ziemlicher Sicherheit die Unrichtigkeit der Versuche darzutun, das Triphenylmethyl aus den räumlichen Verhältnissen zu erklären. Denn bei den Kohlenstoffderivaten des Siliciums dürften wohl die räumlichen Verhältnisse im allgemeinen denen der reinen Kohlenstoffverbindungen entsprechen, und infolgedessen wäre unter obiger Voraussetzung zu erwarten, daſs das Hexaphenylsilicoäthan ebenso wie das Hexaphenyläthan eine leicht dissoziierende Verbindung ist. Im Sinne der oben ausgeführten Betrachtungsweise Werners wäre somit das theoretische Hauptergebnis meiner diesbezüglichen Untersuchung, daſs der Affinitätsgehalt des Si-Atoms ein gröſserer ist als der des Kohlenstoffatoms. Im ursächlichen Zusammenhang mit der Unfähigkeit des Hexaphenylsilicoäthans, in die freien Triphenylsilicomethyle zu dissoziieren, scheint mir das Verhalten von Triphenylsilicylchlorid gegenüber Phenol zu stehen. Im Gegensatz zu denjenigen Triarylchlormethanen, welche dissoziierende Hexaaryläthane liefern, löst sich nämlich das Triphenylsilicylchlorid in Phenol, ohne daſs dabei eine Färbung auftritt. Es verhält sich also ebenso wie das von Schlenk und Herzenstein[4]) untersuchte Biphenylbiphenylenchlormethan, dessen Lösung in Phenol ebenfalls ungefärbt ist, und das gleichfalls zu einem bei gewöhnlicher Temperatur nicht dissoziierten Äthan, dem Di-biphenyl-di-biphenylenäthan führt.

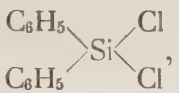
Im Zusammenhang mit diesen Versuchen über Siliciumderivate dehnte ich meine Untersuchungen noch auf ein anderes Valenzproblem in der Siliciumreihe aus. Die schon vor 50 Jahren begonnenen Anstrengungen, der „Kohlenstoffchemie“ eine „Siliciumchemie“ gegenüberzustellen, sind bekanntlich vollkommen gescheitert. Die merkwürdigste Eigenschaft des Kohlenstoffs, die ihn vor den anderen Elementen auszeichnet, ist sein Vermögen, sich mit sich selbst zu verketten; diese Fähigkeit besitzt nun allerdings bis zu einem gewissen

4) Ann. 372, 21.

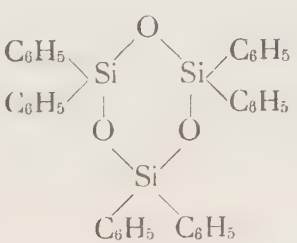
Grad das Silicium auch. Freilich ist man beim Silicium noch nie weiter gekommen als bis zur Verkettung von zwei Atomen. Während aber in der Kohlenstoffchemie die sogenannten Doppelbindungen ungemein häufig auftreten, ist in der Siliciumchemie bis jetzt noch kein Fall bekannt geworden, in welchem das Silicium mit sich selbst oder mit Kohlenstoff in doppelter Bindung auftritt. Das Nächstliegende für mich im Anschluss an die oben genannte Arbeit war in dieser Richtung, zu versuchen, das Tetraphenylsilicoäthylen



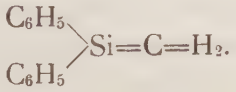
darzustellen. Diese Versuche scheiterten von vorneherein daran, dass das dazu nötige Ausgangsmaterial, das Diphenylsiliconchlorid



welches analog dem Benzophenonchlorid bei der Behandlung mit Metallen das Äthylen geben sollte, nicht zugänglich war. Die Darstellungsweise, welche zum Benzophenonchlorid führt, nämlich die Behandlung von Benzophenon mit Phosphorpentachlorid, kann in der Siliciumreihe nicht in Frage kommen, weil das dem Benzophenon entsprechende Diphenylsilicon nicht eine monomolekulare Verbindung, sondern eine trimolekulare von der Konstitution

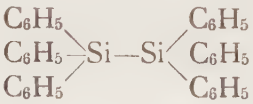


ist. Dagegen gelang es mir, die erste Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung zu erhalten. Ich fand nämlich, dafs das Diphenylmethylsilicol ganz analog dem Diphenylmethylcarbinol aufserordentlich leicht ein Molekül H_2O abspaltet unter Bildung des gemischten Diphenylsiliciumkohlenstoffäthylens



Die in diesem Körper enthaltene Doppelbindung unterscheidet sich aber ganz wesentlich von einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, da sie die zwei charakteristischen Reaktionen der gewöhnlichen Äthylenbindungen nicht gibt. Sie wird nämlich weder durch das Baeyersche Reagenz auf Doppelbindungen (sodaalkalische Permanganatlösung) angegriffen, noch vermag sie Brom zu addieren, während die entsprechende Verbindung der C-Reihe, das asymmetrische Diphenyläthylen, beide Reaktionen in der gewöhnlichen Weise gibt.

Hexaphenylsilicoäthan.



Als naheliegendes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hexaphenylsilicoäthan bot sich das von Dilthey und Kipping dargestellte Analogon des Triphenylchlormethans in der Siliciumreihe, das Triphenylsilicylchlormethan. Es war zu erwarten, dafs letztere Verbindung ebenso wie das Triphenylchlormethan mit Metallen unter Abspaltung von Chlor in Reaktion tritt. Zum Herausnehmen des Chlors aus dem Triphenylchlormethan eignet sich nach den Versuchen von Gomberg[5]) eine ganze Reihe von Metallen;

5) Gomberg, Ber. 33, 3152.

als am besten geeignet erschien dem genannten Forscher metallisches Zink, in zweiter Linie auch molekulares Silber. Nachher haben Schlenk und Weickel[6]) gezeigt, dafs viel besser als diese beiden genannten Metalle sich Kupfer in Form von Kupferbronze bewährt. Infolgedessen stellte ich zunächst Versuche an über die Einwirkung von Kupferbronze auf Triphenylsilicylchlorid. Es ergab sich merkwürdigerweise, dafs dieses Metall auch auf kochende Lösungen des genannten Chlormethans in hochsiedenden Solventien (Xylol) ohne merkbare Einwirkung ist. Ebenso wirkungslos erwiesen sich dann molekulares Silber und Zink. Die Erreichung meines Zieles gelang mir erst, als ich metallisches Natrium als chlorentziehendes Mittel anwendete. Dabei verfuhr ich so, dafs ich Silicylchlorid in Xylol löste, die Lösung am Rückflufskühler zum Sieden brachte und metallisches Natrium eintrug. Das Natrium schmilzt bei der Siedetemperatur des Xylols und läfst sich durch Schütteln des Kochgefäfses in feine Pulverform bringen, in welcher es besonders reaktionsfähig ist. Das Fernehalten der Luft bei dieser Reaktion, für das ich bei meinen ersten Versuchen durch ständiges Überleiten von sauerstofffreiem trockenem Stickstoff sorgte, erwies sich auf Grund der an dem Reaktionsprodukt gemachten Erfahrungen nachträglich als überflüssig.

Zur Darstellung des Hexaphenylsilicoäthans wurden 5 g reines Triphenylsilicylchlorid (siehe unten) in 150—200 ccm Xylol mit 2—3 g metallischem Natrium in der von Schmidlin zur Darstellung von Triphenylmethyl empfohlenen Apparatur etwa zwei Stunden in einer trockenen Stickstoffatmosphäre unter häufigem Umschütteln am Rückflufskühler gekocht. Dabei schied sich gebildetes Natriumchlorid als milchige Trübung ab. Die farblose Lösung wurde heifs abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisierte ein farbloser Körper in reichlicher Menge aus. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

---

6) Ann. 372, 2.

0,0895 g Subst. gaben 0,2726 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.

$C_{36}H_{30}Si_2$: Ber.: C 83,39% H 5,79%.
Gef.: C 83,07% H 6,19%.

Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln auch in der Wärme nur sehr schwer löslich (am leichtesten in siedendem Xylol), in der Kälte so gut wie unlöslich. Aus den Lösungen scheidet sie sich in Form von dünnen Prismen mit schrägen Endflächen aus, die bei ca. 354° schmelzen. Nach dem Befund der Analyse hatte das Triphenylsilicylchlorid in der erwarteten Weise mit dem Natrium reagiert, und es war nur noch die Frage, ob der vorliegende Körper als Triphenylsilicomethyl oder als Hexaphenylsilicoäthan aufzufassen ist. Eine Molekulargewichtsbestimmung war wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in den zu diesem Zweck gebräuchlichen Solventien nicht ausführbar; sie erübrigte sich aber deshalb, weil die Eigenschaften der Substanz mit Sicherheit darauf schliefsen liefsen, dafs nicht eine ungesättigte Verbindung von der Art des Triphenylmethyls, sonder eine ganz stabile, somit das Hexaphenylsilicoäthan vorlag. Die Verbindung ist nämlich auch in Lösung gegen Sauerstoff vollkommen beständig. Die Prüfung in dieser Beziehung führte ich so aus, dafs ich durch eine siedende Lösung der Substanz in Xylol eine halbe Stunde lang Sauerstoff hindurch leitete. Nach dem Erkalten schied sich die Substanz fast quantitativ wieder aus und zeigte sich nach ihrem Aussehen und Schmelzpunkt (354°), sowie auf Grund einer ausgeführten Analyse als unverändertes Hexaphenylsilicoäthan. Wäre die Substanz in ihrer Lösung in siedendem Xylol in die freien Radikale dissoziiert, so müfste man erwarten, dafs sie analog dem Triphenylmethyl Sauerstoff molekular addieren und ein Peroxyd liefern würde.

Analyse:

0,1201 g Subst. ergaben 0,3674 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.

$C_{36}H_{30}Si_2$: Ber.: C 83,39% H 5,79%.
Gef.: C 83,4 % H 6,2 %.

In Übereinstimmung mit dem passiven Verhalten gegen Sauerstoff steht, dafs die Verbindung weder mit Jod noch Brom irgendwie reagiert.

Triphenylsilicylchlorid.

Das von mir bei der Ausführung der im vorausgehenden beschriebene Versuche verwendete Triphenylsilicylchlorid wurde auf zwei verschiedenen Wegen von anderen Chemikern dargestellt. Marsden und Kipping[7]) erhielten die Verbindung gelegentlich als Nebenprodukt bei der Darstellung von Diphenyläthylsilicylchlorid und beschrieben sie als eine Verbindung vom Schmelzpunkt 110/11°. Nachher haben Martin und Kipping[8]) durch Behandeln von Triphenylsilicol, $(C_6H_5)_3SiOH$, mittels Acetylchlorid eine Verbindung vom Schmelzpunkt 88/89° erhalten, die sie auf Grund allerdings nicht angegebener Analysenwerte als Triphenylsilicylchlorid ausgaben.

Da das Behandeln von Triarylcarbinolen mit Acetylchlorid bei der Darstellung von Triarylchlormethanen eine allgemeine und in den meisten Fällen sehr gute Arbeitsmethode ist, so suchte auch ich (nach dem Vorgange von Martin und Kipping) zuerst das Silicylchlorid durch Kochen des Silicols mit Acetylchlorid zu erhalten. Tatsächlich entstand dabei jedesmal eine Substanz von dem von Martin und Kipping angegebenen Schmelzpunkt (88—89°). Überraschenderweise lieferte dieses Produkt aber beim Kochen mit Natrium, auch wenn Sauerstoff aufs sorgfältigste bei der Behandlungsweise ausgeschlossen wurde, eine Substanz, welche nicht sauerstofffrei war. Die Erklärung dafür ergab sich, als ich das nach Marsden und Kipping angeblich reine Triphenylsilicylchlorid in bezug auf seinen Chlorgehalt quantitativ analysierte. Es zeigte sich nämlich, dafs die Substanz vom obigen Schmelzpunkt einen viel zu geringen Chlorgehalt aufwies. Ob das nach Marsden und Kipping erhal-

7) Chem. Soc. 93, 208.

8) Chem. Soc. 95, 308.

tene Produkt noch Triphenylsilicol oder aber dessen Anhydrid $[(C_6H_5)_3Si—O—Si(C_6H_5)_3]$ enthielt, habe ich nicht festgestellt. Um die Überführung des Silicols in das Silicylchlorid vollständig zu machen, setzte ich deshalb dem verwendeten Acetylchlorid jedesmal einige Gramm Phosphorpentachlorid zu. Das dann erhaltene Reaktionsprodukt zeigte den um 20 Grad höheren Schmelzpunkt von 110° und erwies sich auf Grund der Halogenbestimmung als reines Triphenylsilicylchlorid.

Analyse:

0,1559 g Subst. ergaben 0,01842 g Chlor.

$C_{18}H_{15}SiCl$:

Ber.: Cl 12,09%. Gef.: 11,82%.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs die Substanz in Aceton gelöst, mit Natriumalkoholat versetzt und erwärmt, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, mit viel Wasser verdünnt und nach der Volhardschen Methode titriert wurde. Mit Phenol gibt Triphenylsilicylchlorid im Gegensatz zu den Triarylcarbinolchloriden keine Färbung.

Triphenylnatriumsilicolat.

Die Analogie, welche im allgemeinen im Verhalten zwischen Triphenylcarbinol und Triphenylsilicol besteht, veranlafste mich zu einem Versuch darüber, ob das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe im Silicol ebenso wie das im Carbinol[9]) durch Natrium vertretbar ist. Es ergab sich, dafs dies tatsächlich der Fall ist. Wenn man nämlich eine Lösung von Triphenylsilicol in Toluol zum Sieden erhitzt, unter Überleiten von trockenem Stickstoff metallisches Natrium einträgt und eine Stunde lang am Rückflufskühler kocht, so scheidet sich aus der heifs filtrierten Lösung das reine Triphenylnatriumsilicolat in schönen Kriställchen ab.

9) Schlenk, Ber. 44, 1176 (1911).

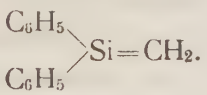
Analyse:

0,3326 g Subst. verbrauchten 10,68 ccm $n/_{10}$-HCl.
$C_{18}H_{15}SiONa$:

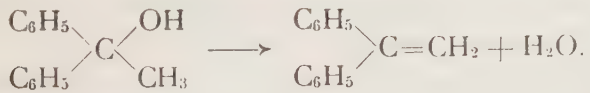
Ber.: Na 7,72%. Gef.: Na 7,38%.

Merkwürdigerweise ist diese Natriumverbindung (im Gegensatz zum Triphenylcarbinolnatrium) in aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Wärme löslich. Als auffallend mufs ferner meine Beobachtung bezeichnet werden, dafs das Triphenylsilicol in wäfsriger Natronlauge (nicht in Wasser) etwas löslich ist. Dadurch dokumentiert das Triphenylsilicol einen stärker sauren Charakter als das Triphenylcarbinol, dessen Natriumverbindung von Wasser augenblicklich vollkommen hydrolisiert wird.

As. Diphenyl-Silicium-Kohlenstoff-äthylen.



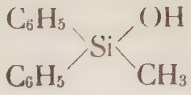
Die Di-aryl-monoalkylcarbinole besitzen sehr starke Neigung, Wasser abzuspalten und in die entsprechenden Äthylene überzugehen. So verwandelt sich das Diphenylmethylcarbinol beim Behandeln mit Acetylchlorid[10]) glatt in das asymmetrische Diphenyläthylen.



Noch leichter vollzieht sich die Wasserabspaltung beim Dibiphenylmethylcarbinol, einer Verbindung, welche, wie Schlenk und Weickel[11]) fanden, beim einfachen Umkristallisieren aus Eisessig das asymmetrische Dibiphenyl-äthylen liefert.

10) Privatmitteilung des Herrn Dr. Schlenk.
11) Privatmitteilung des Herrn Dr. Schlenk.

Es schien mir nun von Interesse, ob sich das entsprechende Diphenylmethylsilicol



unter ähnlichen Bedingungen ebenso verhalten würde. Dabei verfuhr ich folgendermafsen: Ich liefs auf eine ätherische Lösung von Siliciumtetrachlorid eine geringere Menge von Phenylmagnesiumbromid, als zur Bildung von Triphenylsilicol notwendig ist, einwirken, und fügte, nachdem die beiden Substanzen miteinander reagiert hatten, noch Methylmagnesiumjodid hinzu. Dann wurde mit Wasser zersetzt. Da sich aus der Lösung ein kristallisiertes Diphenylmethylsilicol nicht isolieren liefs, so unterwarf ich die gesamte Flüssigkeitsmenge einer fraktionierten Destillation, welche direkt zu dem von mir gesuchten as. Diphenyl - Silicium - Kohlenstoff - äthylen führte. Das intermediär gebildete Silicol geht, wie sich hieraus ergibt, also schon bei der Destillation glatt in das Äthylen über.

50 g Brombenzol (2 Mol) wurden mit 12 g Magnesiumspänen in absolutem Äther in Reaktion gebracht. Dann liefs ich in einer Portion 20 g $SiCl_4$ (1 Mol) zufliefsen. Nachdem die lebhafte Reaktion vorüber war, liefs ich über Nacht stehen und erwärmte am anderen Morgen eine Stunde auf dem Wasserbad. Zu der wieder erkalteten Lösung fügte ich eine ätherische Methylmagnesiumjodid-Lösung aus 30 g Jodmethyl [= 2 Mol auf 1 Mol $(C_6H_5)_2SiCl_2$] und 5 g Magnesium tropfenweise zu. Nach zirka fünfstündigem Kochen wurde mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine gelbliche Flüssigkeit. In Eis gestellt erstarrt sie nicht. Mit viel Gasolin entstand eine äufserst geringe Menge eines flockigen Niederschlags, der aber auf dem Filter wieder erweichte. Beim Destillieren der Flüssigkeit ging die Hauptmenge zwischen 260° und 275° über. Dieser, zunächst

noch rötlich gefärbte Anteil wurde einer weiteren Fraktionierung unterworfen und die zwischen 266° und 268° übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Da auch sie sich rötlich färbte, schüttelte ich sie mit verdünnter Natronlauge durch, ätherte die Flüssigkeit aus und fraktionierte nach dem Trocknen nochmals. Die nun zwischen 266° und 268° übergehende Substanz blieb farblos und erwies sich auf Grund von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als reines Diphenyl-Silicium-Kohlenstoff-äthylen.

Analyse:

0,2005 g Subst. gaben 0,5839 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.

$C_{13}H_{12}Si$:

Ber.: C 79,6 % H 6,12 %.
Gef.: C 79,42 % H 6,4 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

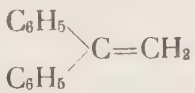
Benzol: 14,15 g. Substanz: 1,0074 g. Depr.: 1,792°.

$C_{13}H_{12}Si$:

Ber.: 196. Gef.: 194.

Das Diphenylsilico-Kohlenstoffäthylen bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche unter dem Druck von 720 mm bei der angegebenen Temperatur (266—268°) konstant und vollkommen unzersetzt siedet. Ihre Lösung addiert weder Brom, noch wird sie von alkalischer Permanganatlösung in der Kälte angegriffen.

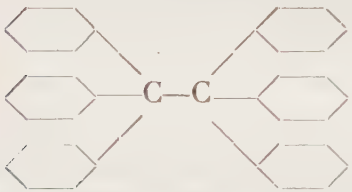
Die Si—C-Doppelbindung unterscheidet sich auf Grund des angegebenen Verhaltens von der gewöhnlichen Äthylenbindung ganz wesentlich, denn das analoge Diphenyläthylen der Kohlenstoffreihe,



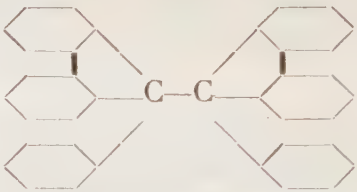
addiert glatt ein Molekül Brom und entfärbt auch alkalische Permanganat-Lösung.

Beiträge zur Kenntnis der Triarylmethyle und ähnlicher Verbindungen.

Vor einigen Jahren haben Schlenk und Herzenstein*) die merkwürdige Beobachtung gemacht, dafs das Hexaphenyläthan und das Dibiphenylendiphenyläthan



Hexaphenyläthan



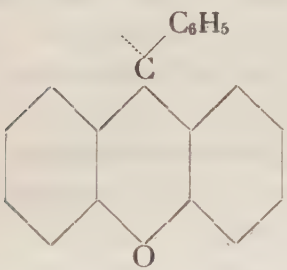
Dibiphenylen-diphenyläthan

trotz ihrer konstitutionellen Analogie in ihrer Neigung zur Dissoziation [unter Bildung von freien substituierten Methylen (Triphenylmethyl beziehungsweise Biphenylenphenylmethyl)] einen sehr starken graduellen Unterschied zeigen. Über die Ursache dieser merkwürdigen Tatsache konnten Schlenk und Herzenstein sich noch kein bestimmtes Bild machen, da allgemeinere Erfahrungen über den Grad, in welchem die einzelnen Substituenten auf die Dissoziationsfähigkeit derartiger Verbindungen einwirken, noch nicht vorlagen. Es war deshalb interessant und wichtig, das Gebiet der Tria-

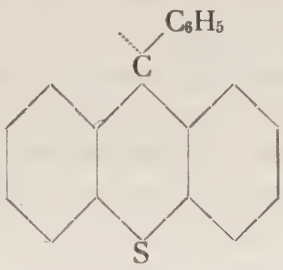
*) A. Herzenstein, Inaug.-Dissertation, Zürich 1911, pag. 24.

rylmethyle (Hexaaryläthane) speziell nach diesem Gesichtspunkt hin einer umfassenderen Untersuchung zu unterziehen.

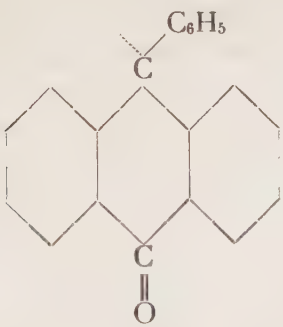
Der einzige konstitutionelle Unterschied zwischen dem Hexaphenyläthan und dem Dibiphenylen-diphenyläthan besteht darin, dafs im letzteren je zwei Phenylgruppen unter Ringbildung direkt miteinander verknüpft sind. Zur Lösung der Frage, ob diese Ringbildung für den Grad der Dissoziationsfähigkeit das Ausschlaggebende ist, ergab sich naturgemäfs die Aufgabe, andere ähnliche Verbindungen herzustellen, in welchen Arylreste in ähnlicher, aber doch anderer Weise ringförmig verbunden sind. Als nächstliegende Verbindungen, welche dieser Anforderung entsprechen, kamen dabei in Betracht das Phenylxanthyl (I) und das Phenylthioxanthyl (II)



(I)



(II)



(III)

beziehungsweise deren äthanartige dimolekulare Assoziationsprodukte. Als dritte, in diese Reihe gehörige Verbindung stellte ich das Phenylanthronyl (Nomenklatur siehe unten) dar (III).

Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, dafs der ringförmige Zusammenschlufs der Phenylkerne, beziehungsweise die davon bedingte räumliche Lagerung der Phenylkerne nicht das Ausschlaggebende für die Dissoziationsfähigkeit der Verbindungen ist; denn während das oben genannte Dibiphenylendiphenyl-äthan in seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar dissoziiert ist, zeigten alle drei von mir neu dargestellten Verbindungen eine grofse Neigung, schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihren Lösungen monomolekular aufzutreten.

Wie Schlenk und Weickel*) gelegentlich ihrer Untersuchungen der Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe gezeigt haben, wirkt der Ersatz von Phenylgruppen durch Biphenylreste im hohen Mafs fördernd auf die Neigung der entsprechenden Verbindungen zur Dissoziation, d. h. zur Bildung der freien Triarylmethyle. Diese Erfahrung regte mich zu Versuchen an, in welcher Weise sich der Ersatz von Phenylgruppen im Triphenylmethyl durch Naphtylgruppen in dieser Hinsicht geltend macht. Überraschenderweise ergab sich, dafs die Wirkung der Naphtylreste diejenige der Biphenylgruppen sogar noch übertrifft, da z. B. Tetraphenyldibiphenyläthan in 1 proz. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol zu rund 15 Gewichtsprozent, das Tetraphenyldinaphtyläthan unter denselben Umständen dagegen zu 75% in der dissoziierten Form vorhanden ist. Das Diphenyltetrabiphenyläthan von Schlenk und Weickel zeigte einen Dissoziationsgrad von etwa 80%, das entsprechende von mir dargestellte Diphenyl-dibiphenyl-dinaphtyläthan war in den von mir untersuchten Lösungen ganz oder doch so gut wie vollkommen dissoziiert.

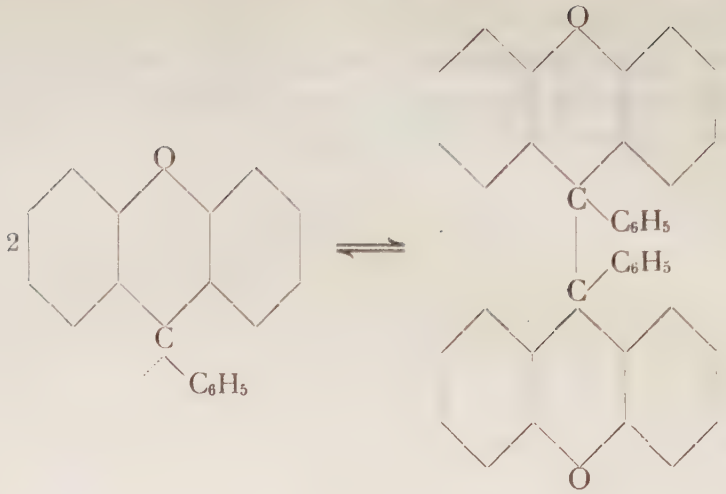
Was die Methode der Darstellung der Triarylmethyle im allgemeinen betrifft, so erwies sich der von Schlenk und Weickel für die Darstellung von Tribiphenylmethyl mit bestem Erfolg eingeschlagene Weg, nämlich das Chlor aus den Triarylchlormethanen

*) Annalen 372, 1 ff.

mittels trockener Kupferbronze (Naturkupfer C) herauszunehmen, als ganz allgemein sehr gut anwendbar. Freilich verlangt dabei die Darstellung jeder einzelnen Art von Triarylmethylen die Einhaltung ganz spezieller Versuchsbedingungen, denn die Verbindungen unterscheiden sich untereinander sowohl in ihrer Beständigkeit als auch besonders in ihrem Kristallisationsvermögen.[12])

12) So ist es z. B. trotz vieler von Schlenk und Weickel (Annalen 372, 7) und dann auch von mir gemachter Bemühungen noch nicht gelungen, das Di phenyl-biphenyl-methyl (Tetra-phenyl-di-biphenyl-äthan) in kristallisierter Form zu erhalten.

Phenylxanthyl.[13])



Zur Darstellung des Phenylxanthyls wurde folgendermafsen verfahren: 3 g des sauern Phenylxanthanolchlorids (siehe unten) wurden nach der Methode von Gomberg dadurch in das normale Chlorid verwandelt, dafs sie in 50 ccm Benzol suspendiert und vier bis fünf Tage der Einwirkung eines durchstreichenden trockenen Luftstromes ausgesetzt wurden. Von einer geringen Menge noch nicht zersetzten und daher ungelöst gebliebenen sauren Salzes wurde abfiltriert und das erhaltene farblose Filtrat direkt auf Phenylxanthyl verarbeitet.

---

13) Was die Nomenklatur dieser Verbindung anlangt, so stütze ich mich auf die Bemerkungen, die von Baeyer (Ann. 372, 98) über die Nomenklatur in der Xanthonreihe gemacht hat. Entsprechend dem Methan nämlich nennt von Baeyer die Muttersubstanz

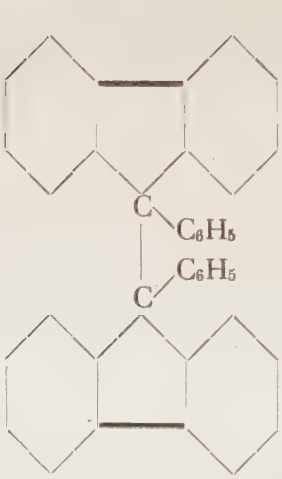
dieser Gruppe Xanthan; daraus ergibt sich für die obige Verbindung entsprechend der Bezeichnung „Methyl" der Name: Xanthyl.

Zu diesem Zwecke wurde es unter Benützung der von Schmidlin angegebenen Apparatur in einem Kohlensäurestrom mit 10 g getrockneter Kupferbronze am Rückflufskühler etwa eine Stunde gekocht. Dabei färbte sich die Flüssigkeit rein rot. Nach Verlauf der angegebenen Zeit erwies sich eine herausgenommene Probe als frei von Phenylxanthanolchlorid, indem sie nicht mehr die ungeheuer intensiv rote Färbung mit Phenol gab, wie sie vom Chlorid mit demselben hervorgerufen wird. Dann wurde die Flüssigkeit unter Kohlensäure vom Kupfer abfiltriert, auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt und mit Eiswasser gekühlt. Es schied sich dann das Phenylxanthyl in Form brauner Kriställchen in reichlicher Menge ab. Die Substanz wurde dann in der von Schlenk und Weickel (Ann. 372, 3 und Tafel I) angegebenen Apparatur unter vollkommenem Luftausschlufs abfiltriert, auf dem Filter durch einen Kohlensäurestrom getrocknet, dann in ein Schlenk-Weickelsches Wägeröhrchen gebracht und in diesem im langsamen Kohlensäurestrom bei ca. 50—60° zur Gewichtskonstanz gebracht. Es stellte dann ein gelbes verwittertes Pulver dar. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln (z. B. Ligroin, Benzol usw.) ist es ziemlich schwer löslich, in eiskaltem Benzol so wenig, dafs eine Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege nicht möglich war. Diese wurde deshalb im Siedepunktsbestimmungsapparat unter Kohlensäure ausgeführt und ergab folgende Werte:

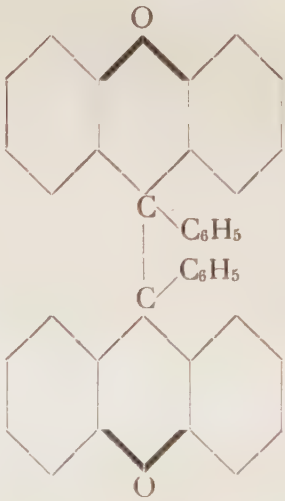
Substanz	Lösungsmittel	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht		
			gefunden	ber. für $C_{19}H_{13}O$	$C_{38}H_{26}O_2$
0.2578 g	21.256 g	0.109°	279	257	514
0.3688 „	20.84 „	0.154°	287		

Aus diesen Werten geht hervor, dafs unter den genannten Versuchsbedingungen in der Lösung die Substanz zu etwa 90 Molekularprozent in monomolekularer, zu 10 in dimolekularer Form, d. h. zu 82 Gewichtsprozent monomolekular vorhanden ist.

Während also im Di-biphenylen-di-phenyläthan (I) die Bindung zwischen zwei Phenylkernen die Dissoziationsfähigkeit nahezu vollkommen aufhebt, ist im Phenylxanthyl (II) die Verkettung zweier Phenylgruppen durch ein Brückensauerstoffatom von entgegengesetzter Wirkung. Denn unter den obengenannten Versuchsbedingungen ist das Triphenylmethyl nur zu etwa 45 Gewichtsprozent (Dissertation Leopold Maier 1911) in monomolekularer Form vorhanden.



(I)



(II)

Das Phenylxanthyl zeigt die allen Triarylmethylen gemeinsame Eigenschaft, durch Luftsauerstoff unter Superoxydbildung entfärbt zu werden.

Bereits vor sieben Jahren hat Gomberg sich bemüht, das Phenylxanthyl darzustellen. Er hat bei der Einwirkung von molekularem Silber auf eine Lösung von Phenylxanthanolchlorid das Auftreten der roten Färbung (herrührend vom freien Methyl) und die Entfärbung der Lösung durch Sauerstoff und Superoxydbildung beobachtet. Die Isolierung der ungesättigten Verbindung selbst ist ihm aber nicht gelungen.

Das für die Darstellung notwendige Ausgangsmaterial wurde in der Weise gewonnen, dafs aus Xanthon und Phenylmagnesiumbromid Phenylxanthanol, aus letzterem durch Acetylchlorid und Chlorwasserstoff das saure Phenylxanthanolchlorid dargestellt und letzteres dann in der oben angedeuteten Weise in das neutrale Chlorid verwandelt wurde.

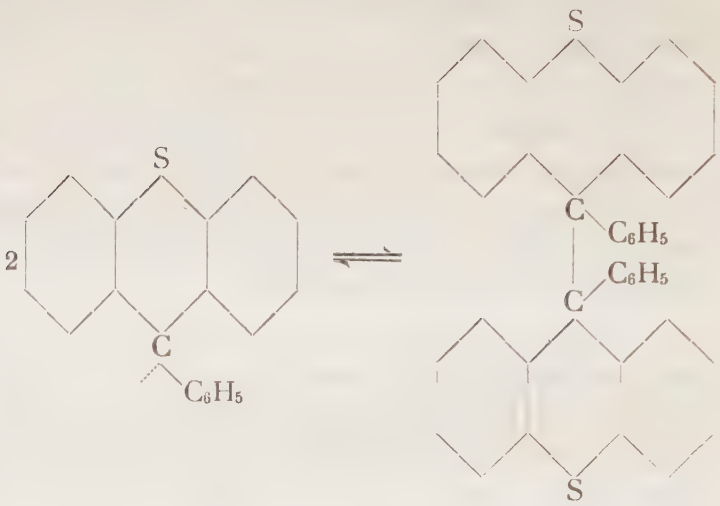
Das Xanthon gewann ich nach der von Graebe (Ann. 254, 280) empfohlenen Seifertschen Methode. Ich erhitzte Salol (Phenylester der Salicylsäure) im Metallbad derartig, dafs es stets im schwachen Sieden blieb und das bei der Reaktion gebildete Phenol langsam tropfenweise überging. Nachdem dabei 100 g Salol 35—40 g Phenol abgegeben hatten, wurde der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Zur Entfernung beigemengten Phenols erwärmt man das Destillat mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbad. Durch Umkristallisieren aus hochsiedendem Ligroin erhält man das Xanthon in reinem Zustand mit dem Schmelzpunkt 173°.

Die Überführung des Xanthons in Phenylxanthanol mittels Phenylmagnesiumbromid geschah nach der von Gomberg (Ann. 370, 153) modifizierten Methode von Bünzli und Decker (Ber. 37, 2933). In eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 30 g Brombenzol und 7 g Magnesium) wurden 15 g feingepulvertes Xanthon eingetragen. Die beiden Substanzen reagierten sehr lebhaft miteinander. Nach einstündigem Kochen wurde die Hauptmenge des Äthers abdestilliert, die unlösliche Magnesiumverbindung abfiltriert und mit Eiswasser zersetzt. Das erhaltene Produkt wurde getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. Schmelzpunkt: 159°.

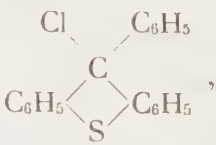
Die Überführung des Phenylxanthanols in das saure Phenylxanthanolchlorid wurde ebenfalls nach Graebe ausgeführt. Ich versetzte eine Lösung von 10 g Xanthanol in 50 ccm Chloroform mit 10 ccm Acetylchlorid und leitete langsam einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein. Dabei schied sich saures

Chlorid in Form von roten Prismen mit starkem Metallglanz aus. Die Fällung wurde durch Zusatz des gleichen Volumens Benzol vervollständigt. Dann wurde rasch abfiltriert und mit Benzol und Gasolin gewaschen.

Phenylthioxanthyl.



Wie schon Gomberg (Ann. 376, 201) beobachtet hat, nimmt eine benzolische Lösung von Phenylthioxanthanolchlorid,



bei der Behandlung mit molekularem Silber infolge Bildung von Phenylthioxanthanyl eine rotbraune Färbung an. Die Isolierung dieses

Reaktionsproduktes gelang mir, als ich nach verschiedenen vergeblichen Versuchen folgendermafsen verfuhr:

Ich behandelte eine benzolische Lösung von 2 g Phenylthioxanthanolchlorid in der für das Phenylxanthyl angegebenen Weise mit 6 g Kupferbronze. Dabei entstand eine tiefbraunrote, in dünner Schicht grünstichige Lösung, die unter Luftausschlufs vom Kupfer abfiltriert, eingeengt und vorsichtig mit trockenem Ligroin versetzt wurde, da die benzolische Lösung auch beim Abkühlen in Eis nichts ausschied. Der Ligroinzusatz rief eine Trübung hervor und im Verlauf mehrerer Stunden schied die durch Eiswasser gekühlte Flüssigkeit das Phenylthioxanthyl als braunrotes Kristallpulver aus. Die weitere Behandlung geschah ganz wie beim Phenylxanthyl. — Man kann, wie ich fand, die Verbindung auch zweckmäfsig so erhalten, dafs man von einer Lösung des Phenylthioxanthanolchlorids in mittelhochsiedendem Ligroin ausgeht, ganz analog verfährt, mit dem einzigen Unterschied, dafs man nach dem Filtrieren vom Kupfer einengt und zur Ausscheidung in Eiswasser stellt.

Das Phenylthioxanthyl unterscheidet sich vom Phenylxanthyl vor allem durch seine gröfsere Löslichkeit in Benzol, welche eine kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts gestattete. Meine Versuche ergaben folgende Werte:

Substanz	Lösungsmittel	Depression	Molekulargewicht		
			gefunden	ber. für $C_{19}H_{13}S$	$C_{38}H_{26}S_2$
0.1318 g	18.551 g	0.072°	493	273	546
0.1172 „	14.82 „	0.081°	488		
0.0994 „	13.73 „	0.075°	482		

Aus diesen analytischen Resultaten geht hervor, dafs unter den obigen Konzentrationsverhältnissen und bei der Temperatur des schmelzenden Benzols von den in Lösung vorhandenen Molekülen

rund 79% dimolekulare, 21% monomolekulare sind, d. h. dafs von der Substanz 86 Gewichtsprozent als substituiertes Äthan, 14 Gewichtsprozent als substituiertes Methyl vorhanden ist.

Phenylthioxanthanolchlorid.

Das zur Darstellung der im voraus beschriebenen Verbindung nötige Chlorid wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Gomberg in der Weise gewonnen, dafs 2 g Phenylthioxanthanol (siehe unten) in 6 ccm Chloroform gelöst wurden. Die Lösung wurde mit einigen Tropfen Acetylchlorid versetzt und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei sie intensiv rot wurde. Dann wurde unter Rühren trockener Petroläther zugesetzt, wodurch sich saures Chlorid als Brei dunkelroter Kristalle abschied. Nun wurde unter Ausschlufs von Feuchtigkeit abfiltriert, die Kristallmasse in Benzol suspendiert und wie das Phenylxanthanolchlorid (siehe oben) so lange mit einem Strom trockener Luft behandelt, bis die Kristalle sich farblos in Benzol gelöst hatten. Die Umwandlung des sauren Salzes ins neutrale nahm in diesem Falle ganz wesentlich weniger Zeit in Anspruch als beim sauren Phenylxanthanolchlorid.

Das Phenylthioxanthanol wurde durch Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf Thioxanthon erhalten. Zur Darstellung der letztgenannten Verbindung ging ich vom Thiophenol aus, das in Phenolthiosalicylsäure und letztere in Thioxanthon übergeführt wurde. Ich verfuhr dabei folgendermafsen:

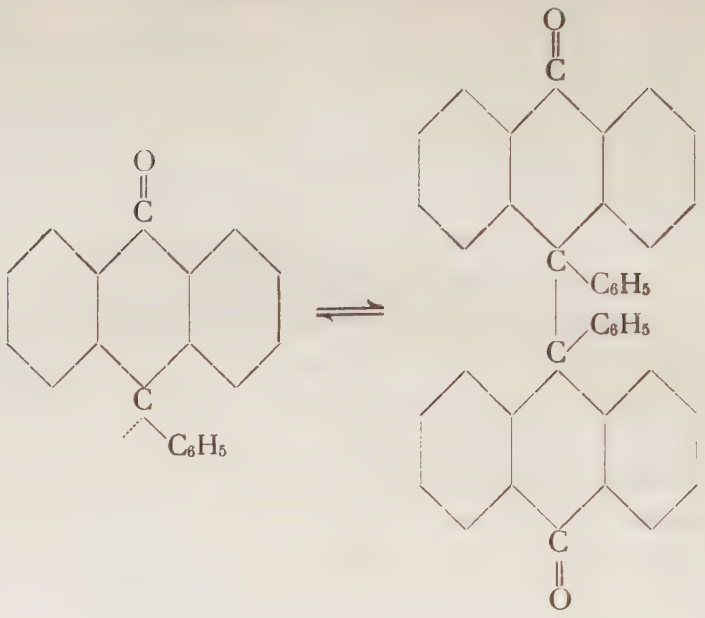
Nach R. Pummerer (Ber. 42, 1804, 2274) liefs ich 100 g Benzol in 500 g Chlorsulfonsäure unter Kühlung einfliefsen. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte, wurde sie in 1200 g Eis, das durch Kältemischung gekühlt war, eingetropft. In die so erhaltene Lösung trug ich nach und nach 400 g Zinkstaub und ca. 800 g konz. Salzsäure ein, wobei von

aufsen stark gekühlt wurde. Nachdem die Substanz wieder über Nacht gestanden hatte, wurde sie eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt und neuerdings mit Zinkstaub (200 g) und konzentrierter Salzsäure (500 g) versetzt. Die dabei entstehenden Dämpfe wurden im absteigenden Kühler kondensiert, wobei schon ein Teil des Thiophenols überging. Die Hauptmenge des Thiophenols wurde dann durch Dampfdestillation übergetrieben und im Scheidetrichter vom Wasser getrennt.

Die Überführung des so erhaltenen Thiophenols in Phenylthiosalicylsäure geschah nach der Vorschrift von Graebe und Schultheſs (Ann. 263, 4). Je 8 g des Thiophenols liefs ich zur Lösung von Orthodiazobenzoesäure, die aus 10 g Anthranilsäure bereitet war, zufliefsen. Unter Stickstoffentwicklung färbte sich die Flüssigkeit rötlich; schliefslich wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Durch annäherndes Neutralisieren wurde das entstehende Diphenyldisulfid zur Abscheidung gebracht, nach der Filtration durch Zusatz von mehr Mineralsäure die Phenylthiosalicylsäure abgeschieden. Man erhält letztere so als bräunliche, weiche Masse, die bald erstarrt. Die Reinigung geschah durch Lösen in Soda in der Hitze und Fällen mit Salzsäure.

Um aus der Phenylthiosalicylsäure Thioxanthon zu erhalten, löste ich nach der Vorschrift von Graebe und Schultheſs die Säure in konzentrierter Schwefelsäure, die auf 100° erhitzt war, und erwärmte noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten gofs ich in Eiswasser, verdünnte mit viel Wasser und behandelte, um unveränderte Phenylthiosalicylsäure zu entfernen, mit wäfsrigem Ammoniak. Der ungelöst bleibende Rückstand ist fast reines Thioxanthon, das durch Umkristallisieren aus Chloroform rein erhalten wurde.

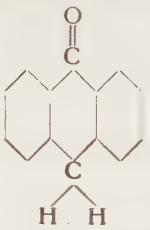
Phenylanthronyl.[14])



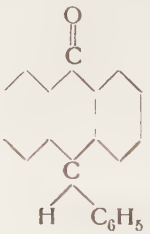
Auf die Analogie zwischen Triphenylchlormethan und Phenyloxanthronchlorid

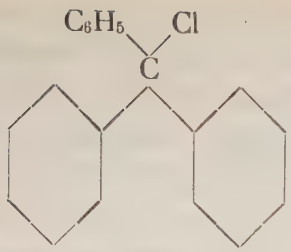
---

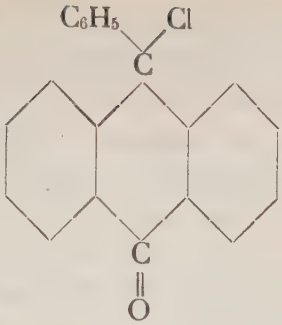
14) Nach dem Vorschlag von K. H. Meyer (Ann. 379, 35) wird die Verbindung



als Anthron, und dementsprechend die Verbindung



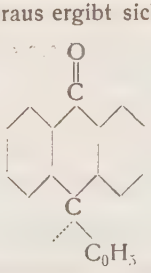




hat schon vor sieben Jahren Liebermann (Ber. 37, 3340) aufmerksam gemacht. Er beobachtete, dafs beim Behandeln einer benzolischen Lösung des Chlorids mit Zink eine rotgelbe bis bräunliche Lösung entsteht, die sich beim Schütteln mit Luft entfärbt, und wies mit Recht auf die Analogie der so erhaltenen Substanz mit dem Gomberg schen Triphenylmethyl hin. Die Isolierung seines ungesättigten Reaktionsproduktes gelang ihm aber nicht, wie aus der folgenden Äufserung (Ber. 38, 1799) hervorgeht: „Bei der Fortsetzung unserer Versuche mit Phenylanthronchlorid in der Richtung der Gomberg schen Reaktionen hat sich das Phenylanthronchlorid als ein so viel ungünstigerer Ausgangspunkt im Vergleich zum Triphenylchlormethan erwiesen, dafs wir unsere Versuche in dieser Richtung eingestellt haben.“ Die Erfahrungen in der Darstellung von Triarylmethylen, die inzwischen gesammelt wurden, ermutigten mich

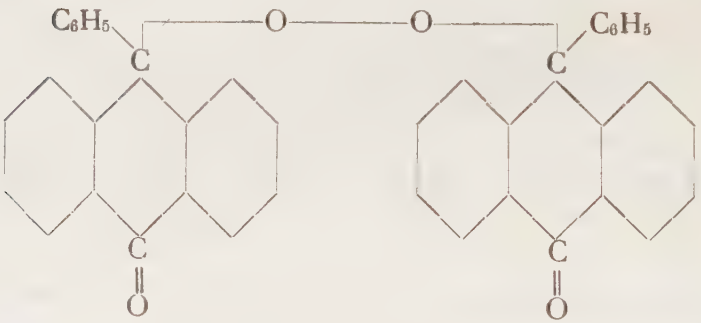
---

als Phenylanthron bezeichnet.“ Daraus ergibt sich für die von mir untersuchte Substanz



der Name: Phenylanthronyl.

dazu, die Versuche Liebermanns wieder aufzunehmen, und es gelang mir auch, allerdings erst nach zahlreichen Fehlversuchen, das gesuchte Phenylanthronyl zu isolieren. Es gelingt dies bei Einhaltung der folgenden Arbeitsbedingungen: Man löst 3 g Phenyloxanthronchlorid in 70 ccm Ligroin (65—75°), setzt 15 g Kupferbronze zu und kocht in der bereits mehrfach erwähnten Apparatur in einer Kohlensäureatmosphäre. Nach dem Filtrieren dampft man unter Kohlensäure die Flüssigkeit bis auf ein Drittel ihres Volumens ab und kühlt mit Eiswasser. Es scheidet sich dann eine braune Kristallmasse aus, die man unter Kohlensäure abfiltriert und trocknet. Im trockenen Zustand stellt die Verbindung ein gelbes Kristallpulver dar. Dasselbe löst sich in Äther, Benzol usw. mit schön roter Farbe auf. Beim Zutritt der Luft entfärbt sich die Lösung, nach kurzem Stehen unter Kohlensäure nimmt sie aber von neuem wieder die rote Färbung an. Bei vorsichtigem Operieren kann diese Entfärbung und Wiederfärbung zweimal beobachtet werden. Als Oxydationsprodukt scheidet sich in reichlicher Menge das Superoxyd



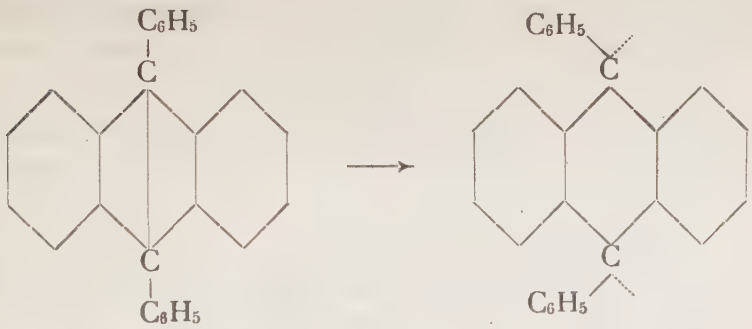
aus, wie schon Liebermann an seinen Lösungen beobachtete.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Phenylanthronyls in Benzol nach der kryoskopischen Methode ergab folgende Werte:

Substanz	Lösungs-mittel	Depression	Molekulargewicht		
			gefunden	ber. für $C_{20}H_{18}O$	$C_{40}H_{26}O_2$
0.2443 g	16.41 g	0.185°	403	269	538
0.1888 „	15.52 „	0.152°	400		

Daraus geht hervor, dafs die Lösung der Substanz in Benzol unter obigen Versuchsbedingungen etwa 50% Moleküle in dimolekularer, 50% aber in monomolekularer Form enthält, was 66,6 Gewichtsprozent Äthan und 33,3 Gewichtsprozent Methyl entspricht.

Bei Ausführung dieser Versuche lag für mich der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob im Diphenylanthracen



die „Meso-bindung“ nicht durch geeignete Behandlung der Substanz gelöst werden kann, so dafs eine Verbindung mit zwei dreiwertigen Kohlenstoffatomen im Molekül entstehen würde. Es schien dazu einige Aussicht vorhanden, da Schlenk und Herzenstein von einigen Hexaaryläthanen gezeigt haben, dafs dieselben bei gewöhnlicher Temperatur undissoziiert, in ihren Lösungen in hochsiedenden

Solventien (Benzoesäureester, Anisol) aber teilweise dissoziiert sind. Das Diphenylanthracen erwies sich aber auch unter den analogen äufseren Bedingungen als vollkommen stabile Substanz.

Zur Darstellung des für die Gewinnung von Phenylanthronyl notwendigen Phenyloxanthronchlorids haben Guyot und Haller (Compt. rend. 137, 127) eine Vorschrift gegeben, nach welcher man auf Anthrachinon Phenylmagnesiumbromid einwirken läfst. Nach meinen Erfahrungen ist es für die Gröfse der Ausbeute sehr wesentlich, dafs man bei dieser Reaktion eine verhältnismäfsig recht grofse Menge wasserfreien Äthers, in welchem das Anthrachinon suspendiert wird, anwendet. Die besten Ausbeuten erhielt ich bei Einhaltung folgender Versuchsbedingungen: Ich liefs zur Suspension von 25 g sehr fein gepulvertem Anthrachinon in einem Liter absolut trockenen Äther langsam eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid aus 18 g Brombenzol zutropfen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grün. Sie wurde über Nacht auf dem Wasserbad im Sieden erhalten und dann mit Eiswasser zersetzt. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, filtriert, getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt lieferte beim Umkristallisieren aus hochsiedendem Ligroin reines Phenyloxanthranol vom Schmelzpunkt 207°.

Die Überführung dieses Carbinols in das Chlorid geschah durch Sättigen der ätherischen Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas. Nach zwölfstündigem Stehen wurde eingedampft und die hinterbleibende Kristallmasse aus Ligroin umkristallisiert, wodurch reines Phenyloxanthronchlorid vom Schmelzpunkt 169° erhalten wurde.

Analyse:

0,2116 g Subst. ergaben 0,02418 g Cl.

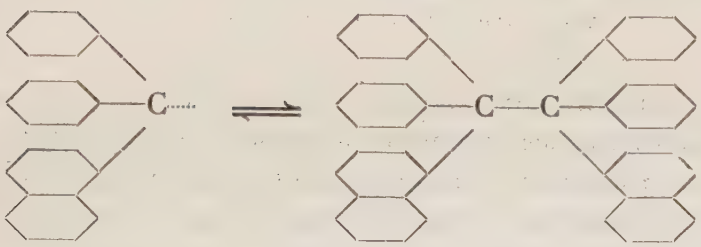
$C_{20}H_{13}OCl$:

Ber.: 11,65% Cl. Gef.: 11,42% Cl.

Triarylmethyle, welche Naphthylgruppen enthalten.

Die Einführung von Naphtylgruppen begünstigt, wie in der allgemeinen Einleitung bereits hervorgehoben wurde, im hohen Mafs die Fähigkeit, im monomolekularen Zustand zu existieren. Was die Färbungen der Verbindungen anbetrifft, so zeigen sie alle eine ins Braun gehende Nuance.

1. Di-phenyl-mono-α-naphtyl-methyl.



Die Darstellung dieser Verbindung gelang mir leicht unter Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen: Man kocht 3 g reines Diphenyl-α-naphtyl-carbinolchlorid (siehe unten) in Ligroin (Siedepunkt 60—75°) mit 10 g Kupferbronze in Kohlensäureatmosphäre, bis eine Probe der Flüssigkeit die Farbenreaktion des Carbinolchlorids mit Phenol (tief blaugrüne Färbung) nicht mehr gibt. Die Lösung nimmt dabei eine intensiv weinrote Färbung (mit einem Stich ins Braune) an. Dann filtriert man vom Kupfer ab und engt die Lösung im Kohlensäurestrom bis auf ein kleines Volumen ein, setzt etwa das gleiche Volumen trockenes Gasolin zu und läfst unter Kühlung mit Eiswasser erkalten. Die Flüssigkeit scheidet dann das Reaktionsprodukt in Form dunkler Kristallkrusten ab. Nach vorsichtigem Zerdrücken mit dem Glasstab filtriert man das Kristallpulver ab und trocknet es auf dem Filter durch durchströmende

Kohlensäure. Die Substanz stellt dann ein lockeres grauschwarzes Pulver dar, das in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Gasolin mit intensiver Farbe leicht löslich ist.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde im Beckmannschen Gefrierpunktsapparat in Benzol unter Stickstoff ausgeführt und ergab folgende Werte:

Substanz	Lösungsmittel	Depression	Molekulargewicht		
			gefunden	ber. für $C_{23}H_{17}$	$C_{46}H_{34}$
0.5028 g	17.93 g	0.377°	372	293	586
0.3872 „	16.22 „	0.329°	363		

Daraus geht hervor, dafs die Substanz unter den obigen Versuchsbedingungen zu 75 Molekularprozent in monomolekularer, zu 25% in dimolekularer Form vorhanden ist, was 59 und 41 Gewichtsprozenten entspricht. Dementsprechend ist beim vorsichtigen Schütteln mit Luft nur zweimal Entfärbung und Wiederauftreten der Farbe der Lösung zu beobachten.

Bezüglich des Ausgangsmaterials ist folgendes zu bemerken: Das Diphenyl-mono-α-naphtyl-carbinol ist nach der Vorschrift von Acree (Ber. 37, 625) in guter Ausbeute durch Einwirken von α-naphtylmagnesiumbromid auf Benzophenon in ätherischer Lösung zu erhalten. Die Überführung in das Carbinolchlorid führte ich durch Behandeln der ätherischen Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eiswasser aus. Die Lösung nimmt dabei eine intensiv grünblaue Färbung an und scheidet das Chlorid in Form farbloser Kristalle aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge läfst sich die Ausbeute steigern. Die Verbindung schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (60—75°) bei 163°.

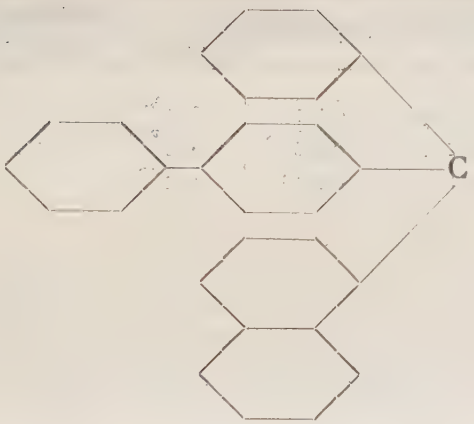
Analyse:

0,5467 g Subst. gaben 0,05804 g Cl.

$C_{23}H_{17}Cl$:

Ber.: 10,66% Cl. Gef.: 10,61% Cl.

2. Phenyl-biphenyl-α-naphtyl-methyl.



Die Verbindung zeichnet sich vor den oben beschriebenen Triarylmethylen vor allem durch ihre verhältnismäfsig geringe Löslichkeit und ihr gutes Kristallisationsvermögen aus. Es gelingt daher sehr leicht, die Substanz in reinem Zustand zu isolieren.

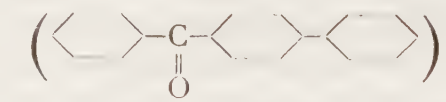
Man kocht eine Lösung von 3 g Phenyl-biphenyl-α-naphtylchlormethan in 100 ccm Ligroin (Siedepunkt 60—75°) mit 12 g Kupferbronze unter Kohlensäure, bis eine abgegossene Probe der Flüssigkeit mit Phenol nicht mehr die Reaktion des Chlorids (tief blaurote Färbung) gibt. Es entsteht dabei eine äufserst intensiv braunrote Lösung. Sie wird heifs vom Kupfer abfiltriert, worauf sie beim Erkalten eine reichliche Menge von tiefschwarzen Kristallen abscheidet. Diese werden in der wiederholt geschilderten Weise abfiltriert und getrocknet und stellen dann ein schwarzes Pulver dar, das von organi-

schen Lösungsmitteln wieder mit tief rotbrauner Färbung aufgenommen wird. Beim Schütteln mit Luft entfärbt sich die Lösung, ohne dafs die ursprüngliche Färbung wieder zurückkehrt. Dies läfst den Schlufs zu, dafs die Verbindung in Lösung in vollkommen monomolekularem Zustand vorhanden ist, was einige Molekulargewichtsbestimmungen (durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol) bestätigen:

Substanz	Lösungsmittel	Depression	Molekulargewicht		
			gefunden	ber. für $C_{29}H_{21}$	$C_{58}H_{42}$
0.2046 g	16.18 g	0.191°	331		
0.4981 „	17.82 „	0.386°	362	369	738
0.5608 „	17.71 „	0.451°	352		

Phenyl-biphenyl-naphtyl-chlormethan.

32 g α-Bromnaphtalin wurden mit 4 g Magnesiumspänen in ca. 100 ccm absolutem Äther mit Jod in Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Kochen fügt man noch 200 ccm absolut trockenen Äther hinzu und läfst die Lösung von 25 g Phenylbiphenylketon



in Benzol portionsweise zufliefsen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grün. Man erhält dann vier Stunden unter Umschütteln im Kochen und zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Essigsäure. Die ätherische Schicht wird abgehoben und mit Natriumsulfat getrocknet. Man dampft dann diese Lösung auf

ihr halbes Volumen ein und sättigt sie mit trockenem Chlorwasserstoff. Es scheidet sich dabei das Chlorid in schön kristallisiertem Zustand, jedoch noch etwas rot gefärbt (saures Chlorid) aus der Flüssigkeit aus. Nach einigem Stehen wird abgesaugt und aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert. Man erhält so das Phenyl-biphenyl-naphtyl-chlormethan in Form vollkommen farbloser, in Rosettenform angeordneter Kristallnadeln. Schmelzpunkt: 194,5°.

Analyse:

0,7604 g Subst. gaben 0,06588 g Cl.

$C_{29}H_{21}Cl$:

Ber.: 8,66% Cl. Gef.: 8,54% Cl.

Das Phenyl-biphenyl-α-naphtylmethyl ist das bis jetzt am leichtesten zugängliche Methyl, das in Lösung vollkommen monomolekular ist. Ich stellte deshalb gerade mit diesem Methyl den folgenden Versuch an: Ausgehend von der Überlegung, dafs die Triarylmethyle in ihren Verbindungen sich vielfach chemisch verhalten wie zusammengesetzte organische Metalle (vgl. v. Baeyer, Ber. 35, 1196; Ber. 40, 3083; Schlenk und Herzenstein, Ann. 372, 13; Schlenk und Mair, Ber. 44, 1174) unternahm ich eine Untersuchung darüber, ob sie sich nicht auch in physikalischer Beziehung als Metalle, d. h. wenigstens in ihrem Schmelzfluſs für den elektrischen Strom als Leiter erster Klasse erweisen. Ich brachte zu dem Zweck schmelzendes Phenyl-biphenyl-α-naphtylmethyl in einem besonderen Apparat unter Kohlensäure in Berührung mit zwei Kupferelektroden, welche mit den Polen einer elektrischen Batterie verbunden waren. Es ergab sich aber dabei, dafs das Methyl auch im Schmelzfluſs kein Stromleiter ist, mithin im physikalischen Sinn natürlich auch nicht als eine Art Metall anzusprechen ist. Erwähnt möge noch werden, dafs die Verbindung durch das Schmelzen

allerdings verändert wurde, insoferne als nach dem Erkalten ihre Lösung in Benzol nicht mehr die braunrote Färbung des ursprünglichen Methyls, sondern eine intensiv grüne Farbe zeigte. Dabei besafs die so entstandene Verbindung, über deren Natur ich eine Erklärung nicht abgeben kann, noch die Eigenschaft der Triarylmethyle, sich an der Luft prompt zu entfärben.

Lebenslauf.

Ich, Julius Renning, bin am 23. Februar 1886 als Sohn des Kaufmanns August Renning zu Nürnberg geboren. Vom Jahre 1896 besuchte ich das Realgymnasium in Leipzig, welches ich im Jahre 1905 absolvierte. Ostern desselben Jahres wurde ich an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München immatrikuliert, wo ich im Dezember 1907 das Verbandsexamen bestand.